



TITLE:

ブタジエンの重合研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

小松, 公榮

CITATION:

小松, 公榮. ブタジエンの重合研究. 京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213879>

RIGHT:

氏 名	小 松 公 榮 こ まつ こう えい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 502 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ブタジエンの重合研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はニッケル触媒によるブタジエンの重合における分子量ジャンプ反応に関する研究と遷移金属酸化物—ルイス酸系触媒によるブタジエンのシス 1, 4 重合の研究の二編より成っている。

第 1 章, 第 2 章は研究の総括及び目的につきのべ, 第 3 章, 第 4 章はジャンプ反応, 第 5 章, 第 6 章, 第 7 章はシス 1, 4 重合に関するものである。

まず, ジャンプ反応についてであるが, 著者はニッケル触媒でブタジエンを重合させるとき, 反応の終期に相当量のトリエチルアルミニウムまたはジイソブチルアルミニウムヒドリドを加えることによりポリマーの分子量を増加させる方法を見出した。たとえば, カルボン酸ニッケル—トリエチルアルミニウム—三フッ化ホウ素エーテラート (0.06 : 1.72 : 0.78) を触媒としてブタジエンを重合させ, これにジイソブチルアルミニウムヒドリド 1.56 を加えるとムーニイ値が 140 となり, これはジャンプ剤を加えぬベースポリマーの 6 倍以上となっている。元来, このようなジャンプ反応としては既にコバルト系触媒に対して四塩化チタンを添加する方法があるが, この場合はカチオン反応のため, 分枝, ゲル化反応などが伴う。これに対し著者の方法はアニオン反応であって, 分枝やゲル化反応の全くない真のジャンプ反応と考えている。ポリブタジエンのマイクロ構造はベースポリマーと同じく 96% のシス含量をもっている。

ジャンプ反応では数平均分子量の増加に比べて, 粘度平均分子量の増加がはるかに大きく, 例えば前者で 5 %, 後者では 22% の増加を示している。

ポリマーの分子量分布をカラム分別法およびゲルパーミエーションクロマトグラフにより調べ, ベースポリマーとジャンプポリマーが相似分布であることを認めた。また, 枝分れも起こっていないし, ゲルの生成もないことを明らかにした。このポリマーの加硫試験も行なわれ, 配合ゴムの加工性, 加硫物の性質も良好なることを認めた。

このジャンプ反応のメカニズムについて分子量分布の変化を調べ, 一方理論式を導き, これと比較した。即ち重量平均分子量と数平均分子量の比が分布の度合を示すが, ジャンプ後これが大きくなっている。

る。理論によるとベースポリマーの分子量分布が単一分散のときと統計的分布をしているときを考え、一方ジャンプにも均一ジャンプと不均一ジャンプを考える。これを組み合わせた4つの場合で分布の変化が異なるが、実験結果は単分散ポリマーの不均一ジャンプの場合に適合することを明らかにした。

ジャンプ剤について多種類の化合物を検討したが、ジアルキルアルミニウムハイドライドが最もよく、アルミニウムアルコキシド、アルキルリチウムやジアルキル亜鉛がこれにつぐ。しかし、アルキルアルミニウムクロリドや四塩化チタンなどの強いルイス酸ではジャンプ反応は起こらなかった。この結果、このジャンプ反応はアニオン試薬による還元的脱離反応によるカップリング反応であろうと述べている。

つぎに遷移金属酸化物—ルイス酸系触媒によるブタジエンのシス1, 4重合について述べている。即ち、Ni, Co, Cr の酸化物や過酸化物にジエチルアルミニウムクロリドを加えたもので、シス1, 4 80%以上のポリブタジエンを得た。種々の条件を調べ $(AlX_3)_n[M(アリーン)_m]$ 型の錯体が触媒種であると推論した。金属酸化物の焼成温度、ニッケル可溶分、溶剤などを詳細に調べている。またこの触媒系はイソブテンなどのカチオン重合触媒ともなる。

触媒の磁化率、電子スペクトル、元素分析の結果、活性触媒は2価のニッケルが正八面体の六配位構造をとっているものと推定した。

重合速度の研究から速度がモノマーの2次、触媒の1次に比例すること、ポリマーの分子量が重合中ほぼ一定で、モノマー濃度に比例し触媒濃度に逆比例することより、緩漫開始型の触媒への連鎖移動を伴う重合であると述べている。

論文審査の結果の要旨

ブタジエンのシス1, 4重合は工業としても重要なものであるが、これは有効な触媒により可能である。今までニッケル塩—フッ化ホウ素—アルキルアルミニウムやコバルト塩—アルキルアルミニウム系などの触媒があるが、著者は新しく酸化ニッケル(又は酸化コバルト)—ルイス酸系のアルキルアルミニウムを含まぬ新触媒系を開発した。触媒の磁化率、電子スペクトル、元素分析の結果、2価のニッケルが正八面体の六配位構造をとっていること、 $(AlX_3)_n[Ni(アリーン)_m]$ のような錯体であることを明らかにした。イソブテンも重合し、配位カチオン型の触媒であると述べている。

この論文の他の主眼点はジャンプ反応による分子量の増大である。合成ゴムの製造ではポリマーが反応系に可溶であるため重合の終りには著しく高粘度になり作業上の困難がある。これを改善するため低粘度で重合をやめ、最後にジャンプ剤を加えて一挙に分子量を倍加する方法がある。しかし、従来のジャンプ剤はカチオン型のルイス酸などであって、ゲル化や分枝反応が盛んに起こりゴムの品質上好ましい方法ではなかった。著者はカルボン酸ニッケル—トリエチルアルミニウム—三フッ化ホウ素系触媒による重合で、その終期にトリエチルアルミニウムやジイソブチルアルミニウムヒドリドを加えることによりジャンプ反応を行ない、ゲル化反応、分枝反応の全くない真のジャンプ反応が起ることを見出した。この反応の分子量分布を調べ重量平均分子量の増加が数平均分子量の増加よりも大きいこと、これを導いた統計的理論式と比較した。即ち、もとのポリマーの分子量分布が単分散のときと統計的分布のときを考え、これが統計的にカップリングしたときと不均一にカップリングしたときの4つの場合の理論式を導いた。実験結

果は単分散のポリマーの不均一カップリングの場合に当たることを結論した。ジャンプ剤についても系統的研究を行ない、アルキルアルミニウムまたはアルキルアルミニウムヒドリドがよく、逆にルイス酸系のアルキルアルミニウムクロリドは無効なことを知り、アニオン試薬によるニッケル触媒の還元的脱離によるポリマーアルキルのカップリング反応であろうと推定している。

以上要するに著者はアルキルアルミニウムを含みぬ酸化ニッケル—ルイス酸系の新しいシスブタジエン製造触媒の開発と、アルキルアルミニウムまたはそのヒドリドによるポリマー末端アルキルのカップリングによる分子量のジャンプ反応を開発したもので、工業的にも学術的にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。